

氮掺杂 Bi_2O_3 光催化剂的制备及其可见光催化性能

卢远刚, 杨迎春, 叶芝祥, 刘盛余

(成都信息工程学院 资源环境学院, 大气环境模拟与污染控制四川省高校重点实验室, 成都 610225)

摘 要: 以硝酸铋和六次甲基四胺为原料, 采用沉淀法合成了不同氮掺杂量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{N-Bi}_2\text{O}_3)$ 粉体, 并采用 XRD、FT-IR、XPS、UV-Vis、PL 手段对其晶相结构和光谱特征等进行了表征. 研究表明, 未掺杂 Bi_2O_3 为单斜相 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 氮掺杂 Bi_2O_3 则为四方相 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ 组成的混晶, 氮原子替代了 Bi_2O_3 晶格中部分氧原子, 形成了 Bi-N 键而稳定存在. 氮掺杂能促进 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成. 与未掺杂 Bi_2O_3 粉体相比, 氮掺杂样品的吸收带边发生了明显红移, 荧光强度明显减弱. 甲基橙在可见光下的降解实验表明, 氮掺杂 Bi_2O_3 具有良好的可见光催化活性.

关 键 词: Bi_2O_3 ; 氮掺杂; 可见光; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation and Visible Light Responsive Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped Bi_2O_3 Photocatalyst

LU Yuan-Gang, YANG Ying-Chun, YE Zhi-Xiang, LIU Sheng-Yu

(Department of Resources and Environment, Air Environmental Modeling and Pollution Controlling Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutes, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: Bi_2O_3 photocatalysts doped with different amounts of nitrogen were synthesized by a precipitation method using bismuth nitrate and hexamethylenetetramine as precursors. The as-synthesized samples were characterized and analyzed by XRD, FT-IR, XPS, UV-Vis and PL. The results indicate that the undoped Bi_2O_3 displays a single monoclinic phase. While the N-doped Bi_2O_3 samples are mixed crystals, which were composed of tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ phases. The oxygen in the lattice of Bi_2O_3 is partially substituted by nitrogen atom, existed stably in the form of Bi-N bond. Meanwhile, nitrogen dopant promotes the formation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase. Compared with undoped Bi_2O_3 , the light absorption property of N-doped Bi_2O_3 has apparently extended into visible light region and the fluorescence intensity decreases evidently. Furthermore, the photodegradation performance of methyl orange shows that N-doped Bi_2O_3 samples have excellent visible light photocatalytic activity.

Key words: Bi_2O_3 ; nitrogen-doped; visible light; photocatalysis; methyl orange

以半导体氧化物通过光催化反应去除环境污染是近年的研究热点之一, 目前研究较多的 TiO_2 光催化剂, 由于其禁带宽度($E_g=3.2\text{ eV}$)较宽, 只能吸收太阳光中的紫外光部分^[1], 限制了其广泛的应用. 为了拓展 TiO_2 对太阳光中可见光的吸收利用, 有关研究工作者对其进行了大量的改性研究, 如表面光

敏化^[2]、半导体复合^[3-4]、金属离子掺杂^[5-6]、非金属掺杂^[7-8]等, 其中又以金属离子和非金属掺杂研究得最多, 并且取得了一定的效果. 但是改性后的 TiO_2 光催化剂的可见光活性仍不能令人满意, 并且其稳定性也较差, 限制了其实用性. 因此, 开发新型的可见光活性催化剂将是光催化研究领域的发展

收稿日期: 2011-08-08; 收到修改稿日期: 2011-09-20

基金项目: 四川省教育厅重点基金项目(07ZA012)

Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department (07ZA012)

作者简介: 卢远刚(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: luyuan0920@126.com

通讯作者: 杨迎春, 教授. E-mail: yangyingchun@cuit.edu.cn

趋势.

半导体 Bi_2O_3 主要以 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型存在, β - Bi_2O_3 能带隙为 2.58 eV, α - Bi_2O_3 能带隙为 2.85 eV, 可吸收波长大于 400 nm 的可见光^[9], 是一种具有潜在应用价值的可见光催化材料. 为了进一步提高 Bi_2O_3 对可见光的吸收利用, 对其进行掺杂改性是有效的途径. 已有报道对 Bi_2O_3 进行金属掺杂改性^[10-11], 以及与其他半导体氧化物复合^[12-14], 其光催化活性均有不同程度的提高. 然而研究证实, 金属离子掺杂的热稳定性较差, 并易成为载流子的复合中心, 对可见光催化活性的提高尚不能达到满意的程度. 而非金属离子掺杂, 则可能替代金属氧化物的部分晶格氧, 形成化学键而稳定存在, 从而减小氧化物的禁带宽度, 将其光吸收波长拓展到可见光区^[15]. 但是目前很少有对 Bi_2O_3 进行非金属掺杂改性方面的研究报道.

本工作以开发具有可见光催化活性的 Bi_2O_3 为目的, 以硝酸铋和六次甲基四胺为原料, 通过沉淀法制备出氮掺杂 Bi_2O_3 催化剂, 并利用多种表征手段对其晶相结构和光谱特征等进行研究.

1 实验

1.1 氮掺杂 Bi_2O_3 的制备

以硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为铋源, 六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)为氮源, 采用沉淀法制备 N 掺杂 Bi_2O_3 , 实验用化学试剂均为分析纯, 去离子水为实验室自制. 氮掺杂 Bi_2O_3 的具体制备步骤如下: 取硝酸铋 9.7 g, 溶于 10 mL 无水乙醇中, 恒温磁力搅拌得到溶液 A. 将一定量的六次甲基四胺(控制氮与铋的摩尔比分别为 0.5、1.0 和 2.0, 用 N/Bi=0.5、1.0 和 2.0 表示)溶于 10 mL 2 mol/L NaOH 得到溶液 B. 接着将溶液 B 缓慢滴加入溶液 A 中, 滴加完后继续搅拌直至反应完全. 将得到的沉淀物用去离子水洗涤数次后陈化 24 h, 然后于 80℃ 烘干, 得到 N 掺杂 Bi_2O_3 前驱体, 再将此前驱体粉末置于马弗炉中以 5℃/min 的速度升至 470℃ 保温 2 h, 自然冷却至室温后取出, 经研磨即得到 N 掺杂 Bi_2O_3 光催化剂. 作为对比, 未掺杂 Bi_2O_3 用同样的方法不加六次甲基四胺制得, 煅烧温度为 500℃.

1.2 催化剂的表征

采用丹东方圆 DX-1000 型 X 射线衍射仪测定 Bi_2O_3 的晶型, Cu 靶 X 射线源, $\lambda=0.1540558$ nm, 管电压 35 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 20°~60°. 红外光谱(FT-IR)用岛津 IRprestige-21 型傅里叶红外光

谱仪测定, 光谱纯 KBr 压片, 以空白 KBr 为背景. XPS 分析采用英国 Kratos 公司 XSAM-800 型光电子能谱仪, Al 为阳极靶. 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)在岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计上测定, 以标准 BaSO_4 做参比. 光致发光(PL)光谱在岛津 RF-5301 pc 型分子荧光仪上测定, 光源为 150 W 氙灯, 实际激发波长通过滤光片获得.

1.3 可见光催化活性评价

采用功率为 150 W, 波长为 400~700 nm 的卤钨灯作为可见光光源, 以甲基橙作为目标降解物, 实验在夹套圆柱形玻璃反应器中进行, 光反应过程中在夹套玻璃中通入冷凝水, 以使反应液的温度保持恒定. 光催化实验步骤如下: 将 100 mL 20 mg/L 的甲基橙溶液置于反应器中, 加入 0.1 g 催化剂样品, 磁力搅拌构成悬浮体系, 避光搅拌 30 min 后开启光源, 反应每隔一定时间取样, 离心后取上层清液, 采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计, 在波长 465 nm 处测定甲基橙溶液吸光度随时间的变化, 并绘制吸光度 A_t/A_0 (t 时刻吸光度/初始吸光度)—时间 t (min) 曲线, 用于反映催化剂在可见光下的光催化活性.

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为未掺杂和 N 掺杂 Bi_2O_3 的 XRD 结果, 由图可知, 各样品的主要特征衍射峰比较尖锐, 说明样品的结晶性能良好. 未掺杂 Bi_2O_3 为单斜相 (α - Bi_2O_3), 其衍射峰与标准粉末衍射卡 PDF No.65-2366(晶胞参数 $a=0.58400$ nm, $b=0.81600$ nm, $c=0.74900$ nm, $\beta=67.07^\circ$)吻合. 所有 N 掺杂 Bi_2O_3 样品的衍射峰基本一致, 经与标准卡片比对, 表明

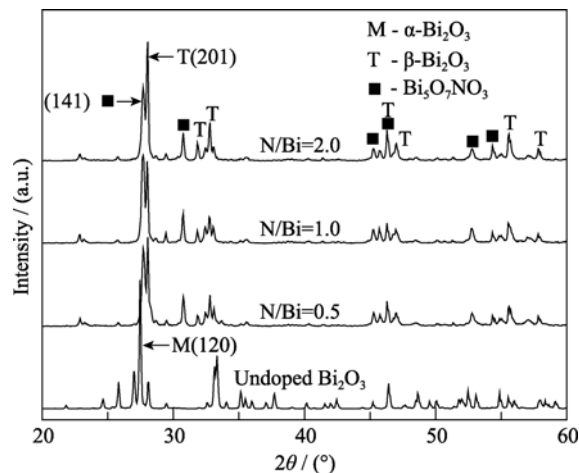


图 1 未掺杂及不同 N 掺杂量 Bi_2O_3 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of undoped and N-doped Bi_2O_3 samples

是由四方相 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (PDF 65-1209, $a=0.774250$ nm, $c=0.563130$ nm) 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (PDF 51-0525, $a=0.855$ nm, $b=2.338$ nm, $c=0.554$ nm) 组成的混晶。对比未掺杂和 N 掺杂样品的 XRD 图谱可以看出, N 掺杂 Bi_2O_3 样品均没有出现单斜相 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰, 这表明 N 掺杂促进了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成, 抑制了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的生成。本实验的 N 掺杂 Bi_2O_3 光催化剂样品经 470°C 的高温煅烧而得, 不仅得到了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶相, 而且生成了 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ 晶相, 说明 N 从体相内部取代了 Bi_2O_3 晶格中部分 O 原子, 并形成了稳定的 Bi-N 键。

2.2 FT-IR 分析

图 2 是未掺杂及 N 掺杂 Bi_2O_3 在 $400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的红外图谱。未掺杂 Bi_2O_3 在 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的伸缩振动峰归属于 BiO_6 八面体的 Bi-O 键, 835.66 cm^{-1} 处的伸缩振动峰归属于 Bi-O-Bi 键^[16]。所有 N 掺杂 Bi_2O_3 在 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的伸缩振动峰明显减弱, 而在 1024.69 cm^{-1} 处出现了新的振动峰。因此, 可以认为 N 原子取代了 BiO_6 八面体中的部分 O 原子, 1024.69 cm^{-1} 处的振动峰说明形成了 Bi-N 键。

2.3 XPS 分析

图 3 为 N 掺杂 Bi_2O_3 (N/Bi=0.5) 的 XPS 全谱及 Bi、

O、N 元素的高分辨分谱扫描图。由全谱(图 3(a))可知, 在 $100\sim 600\text{ eV}$ 以内依次出现了 C1s、N1s、Bi4f 以及 O1s 峰, 其中 C1s 峰的出现可能来自于表面污染或有机前驱物在煅烧过程中的未完全燃烧。在铋的高分辨图(图 3(b))中出现了 $\text{Bi4f}_{7/2}$ 和 $\text{Bi4f}_{5/2}$ 峰, $\text{Bi4f}_{7/2}$ 峰在 158.36 eV , $\text{Bi4f}_{5/2}$ 峰在 163.70 eV 。经与 XPS 谱图数据库对比, 可以得出所制得 N 掺杂 Bi_2O_3 粉体中铋的化合价为三价, 键合能值与文献[16]报道的也非常接近。

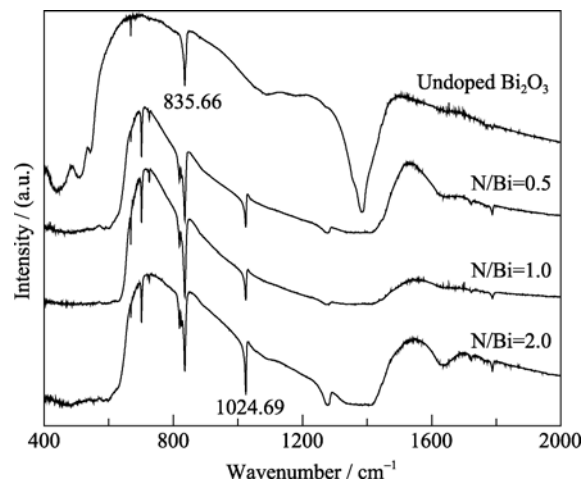


图 2 未掺杂及不同 N 掺杂量 Bi_2O_3 样品的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of undoped and N-doped Bi_2O_3 samples

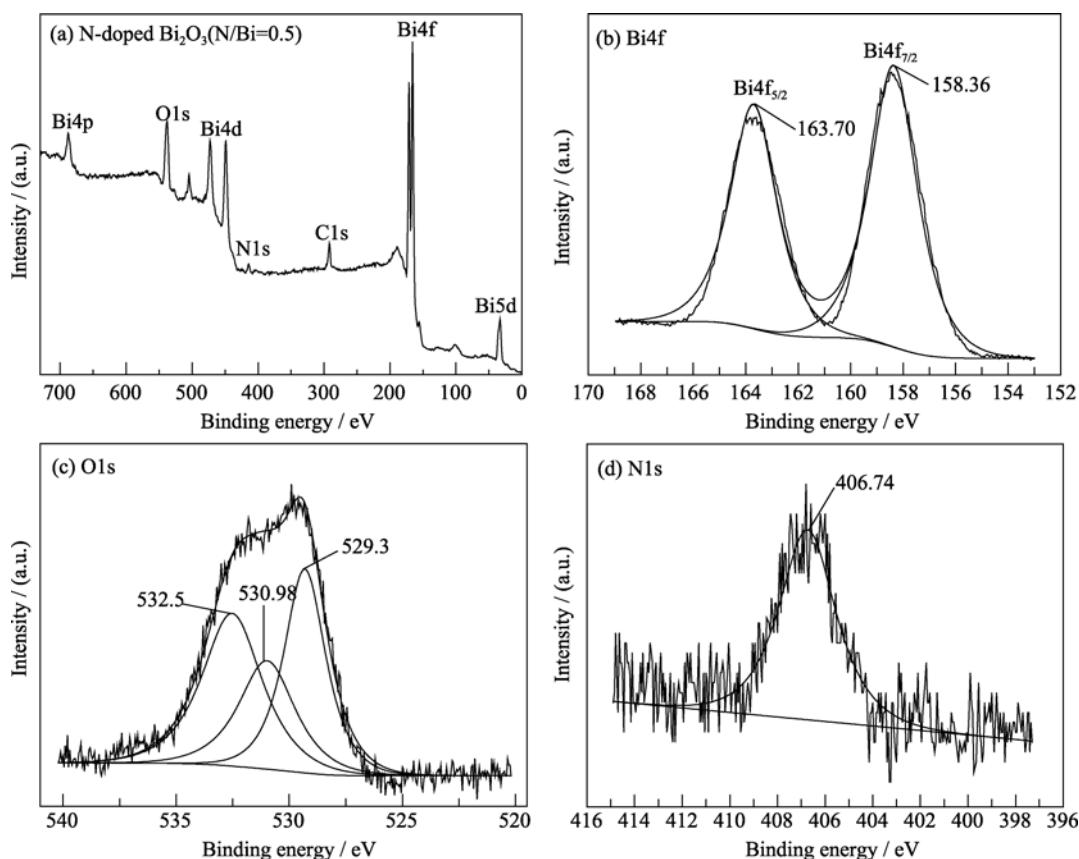


图 3 N 掺杂 Bi_2O_3 (N/Bi=0.5) 的 XPS 全谱图(a)及 Bi (b)、O (c)、N (d) 元素高分辨谱图

Fig. 3 XPS spectra of N-doped Bi_2O_3 sample (N/Bi=0.5) (a) and high resolution scan of Bi (b), O (c), N (d) elements

由图 3(c)氧的高分辨图可见, 位于 529.9 eV 的 O1s 特征峰可分解为 529.3、530.98 和 532.5 eV 三个特征峰, 其中位于 532.5 eV 左右的高结合能峰归属于 Bi-O-Bi 键, 而位于 529.3、530.98 eV 左右的峰则一般归属于 O-N 键和 Bi-O 键^[17]. 由图 3(d)氮的高分辨图可见, N 掺杂样品在 406.74 eV 左右出现了 N1s 峰, 说明部分 N 已进入到了 Bi₂O₃ 的晶格, 结合 FT-IR 表征结果, 进一步证实了催化剂中 Bi-N 键的存在.

2.4 UV-Vis 吸收光谱

图 4 为未掺杂和 N 掺杂 Bi₂O₃ 的 UV-Vis 吸收光谱图, 由图可见, 相对于未掺杂 Bi₂O₃, N 掺杂 Bi₂O₃ 样品对 $\lambda=430\sim550$ nm 范围内的可见光吸收均有不同程度的提高, 而在紫外光部分则有一定程度的降低, 说明 N 掺杂能拓宽 Bi₂O₃ 的光吸收范围, 使其吸收带边发生红移. 根据 $(\alpha h\nu)^2$ 对光子能量 $(h\nu)$ 变化关系^[18](见内插图)可以获得 Bi₂O₃ 和 N 掺杂 Bi₂O₃(N/Bi=0.5、1.0、2.0)的能带隙分别为 2.83、2.38、2.35 和 2.34 eV. 由此可知, N 掺杂可以降低 Bi₂O₃ 的禁带宽度, 增大光谱响应范围, 从而提高了光能的利用率.

2.5 PL 分析

图 5 为各样品的荧光发射(PL)光谱图, 激发波长均为 367 nm^[19]. 由图 5 可知, 所有样品在 440~500 nm 范围内的光致发光曲线形状基本相似, 这说明 N 的掺杂并没有引起新的荧光现象, 只是影响了 PL 光谱的响应强度. N 掺杂后 Bi₂O₃ 的荧光强度均有一定程度的减弱, 并且随着掺 N 量的增加, 样品的荧光强度越来越小. 一般认为, 半导体的光致发光是由于光激发产生的电子(e⁻)和空穴(h⁺)重新复合而导致的, 其荧光强度可以反映光生电子和空穴复合几率的大小, 荧光强度越小, 表明电子和空穴复合几率

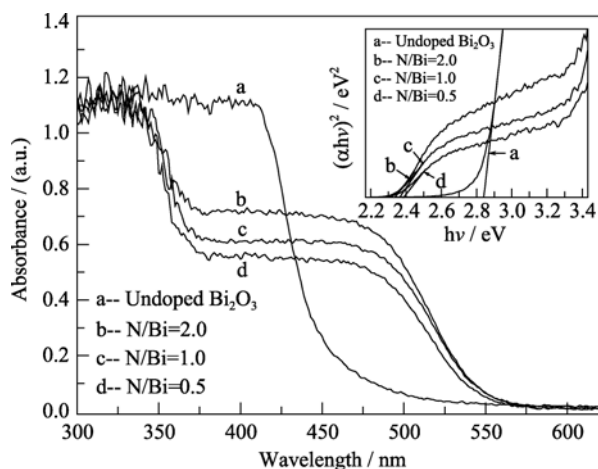


图 4 未掺杂及不同 N 掺杂量 Bi₂O₃ 样品的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption patterns of undoped and N-doped Bi₂O₃ samples

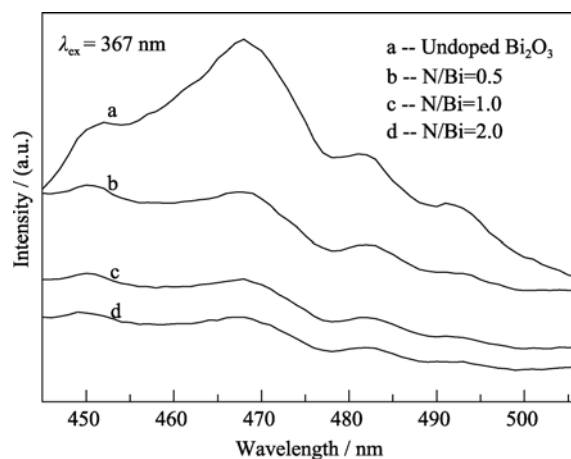


图 5 未掺杂及不同 N 掺杂量 Bi₂O₃ 样品的荧光发射光谱
Fig. 5 PL spectra of undoped and N-doped Bi₂O₃ samples

越小^[20]. 因此, N 掺杂有利于 Bi₂O₃ 表面光生电子和空穴的分离, 提高其可见光催化活性.

2.6 可见光催化性能

未掺杂和 N 掺杂 Bi₂O₃ 样品的可见光催化活性测试结果见图 6, 从图中可见, 不同 N 掺杂量 Bi₂O₃ 的可见光催化活性均得到了较大的提高, 其中以 N/Bi=0.5 样品的可见光催化活性最高, 采用此催化剂反应到 3 h 时, 甲基橙的降解率即可达 73.4%. 而 N 掺杂量较高的样品则表现出了相对较低的可见光催化效率, 尽管其具有更低的电子和空穴复合几率. 这是由于随着 N 掺入量的增加, 虽然提高了在可见光区域光生电子和空穴的分离效率, 但会导致在 Bi₂O₃ 价带上方形成的 N 掺杂能级向高能级处扩展^[21], 使得在可见光照射下, 从这些掺杂能级产生的空穴的氧化能力变弱. 同时还会导致 Bi₂O₃ 表面电位过低, 在一定程度上阻碍了光生电子向催化剂表

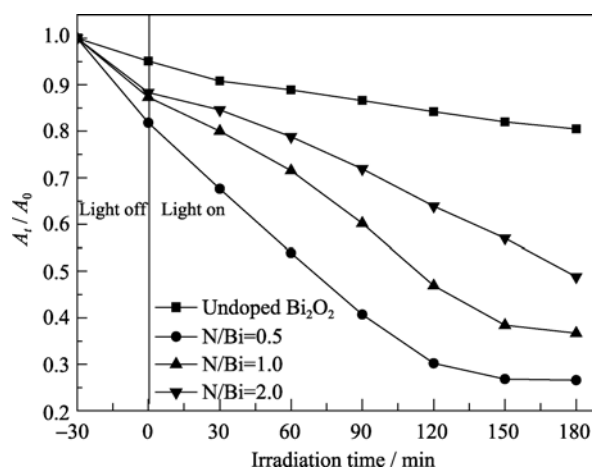


图 6 未掺杂及不同 N 掺杂量 Bi₂O₃ 样品对甲基橙的可见光降解
Fig. 6 Photodegradation of methyl orange by undoped and N-doped Bi₂O₃ under visible light irradiation

面有效的迁移,从而不利于可见光催化活性的进一步提高^[22].

2.7 N 掺杂提高 Bi₂O₃ 可见光催化活性机理

根据 XRD 表征结果,未掺杂 Bi₂O₃ 为单纯的单斜相 α -Bi₂O₃, N 掺杂 Bi₂O₃ 样品则为四方相 β -Bi₂O₃ 和 Bi₅O₇NO₃ 组成的混晶. 研究表明, β -Bi₂O₃ 具有比 α -Bi₂O₃ 更高的可见光催化活性^[23-27]. 综合表征和可见光催化实验结果, N 掺杂 Bi₂O₃ 可见光催化活性提高的机理主要有两点: 一方面, N 掺杂促进了 β -Bi₂O₃ 的生成, 抑制了 α -Bi₂O₃ 的生成. β -Bi₂O₃ 具有相对更窄的禁带宽度, 光谱响应范围更宽, 使其对可见光具有更高的利用效率. 本实验所制得 N 掺杂 Bi₂O₃ (N/Bi=0.5、1.0、2.0) 的能带隙分别为 2.38、2.35 和 2.34 eV, 对波长小于 550 nm 的可见光均有较强的吸收, 因而具有更高的可见光催化活性; 另一方面, N 原子取代 Bi₂O₃ 晶格中部分 O 原子后, 生成了 Bi₅O₇NO₃. 有文献报道, Bi₅O₇NO₃ 在可见光下也具有良好的光催化活性^[17]. 因此, 与未掺杂 Bi₂O₃ 相比, N 掺杂 Bi₂O₃ 具有更加优异的可见光催化性能.

3 结论

采用沉淀法, 以六次甲基四胺为氮源, 通过较温和的反应条件成功地制备了 N 掺杂 Bi₂O₃ 光催化剂. 光催化实验表明, N 掺杂 Bi₂O₃ 均表现出比未掺杂 Bi₂O₃ 更高的可见光催化活性, 其中以 N/Bi=0.5 样品的可见光催化活性最强. XRD 测试结果表明, 未掺杂 Bi₂O₃ 为单斜相 α -Bi₂O₃, 而 N 掺杂 Bi₂O₃ 为四方相 β -Bi₂O₃ 和 Bi₅O₇NO₃ 组成的混晶. FT-IR 和 XPS 分析发现, N 原子取代了 Bi₂O₃ 中部分晶格氧, 并以 Bi-N 键的形式稳定存在. UV-Vis 和 PL 测试结果显示, 未掺杂和 N 掺杂 Bi₂O₃ (N/Bi=0.5、1.0、2.0) 的能带隙分别是 2.83、2.38、2.35 和 2.34 eV; N 掺杂 Bi₂O₃ 的荧光强度均小于未掺杂 Bi₂O₃, 说明 N 掺杂能有效提高光生电子和空穴的分离.

参考文献:

- [1] 刘守新, 刘 鸿. 光催化及光电催化基础与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 59-69.
- [2] 蔡金华, 黄锦汪, 叶元坚, 等(CAI Jin-Hua, et al.). 卟啉敏化二氧化钛复合微球的制备及其光催化性能. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2009, **30**(5): 440-446.
- [3] CAI Zhen-Qian, SHEN Qian-Hong, GAO Ji-Wei, et al. Low-temperature preparation of TiO₂/SnO₂ composite film and its photocatalytic activity. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(4): 733-736.

- [4] JIANG Dong, XU Yao, HOU Bo, et al. Synthesis and photocatalytic property of SiO₂/TiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(5): 1080-1084.
- [5] LI Fang-Fei, YANG Dian-Fan, XIA Mao-Sheng, et al. Visible-light photocatalytic activity of Sn²⁺-doped TiO₂ and its loading effect on mesoporous montmorillonite. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(9): 917-922.
- [6] Wang B, Li Q, Wang W, et al. Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(8): 3473-3479.
- [7] ZHOU Wu-Yi, CAO Qing-Yun, TANG Shao-Qiu, et al. Doping mechanism and visible-light photocatalytic activity of S-doped TiO₂ nano powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4): 776-782.
- [8] LI Hui, WANG Jin-Shu, LI Hong-Yi, et al. Microstructure of nitrogen and sulfur Co-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(5): 909-914.
- [9] Cabot A, Marsal A, Arbiol J, et al. Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection. *Sens. Actuator B*, 2004, **99**(1): 74-89.
- [10] Wu X H, Qin W, Li L, et al. Photocatalytic property of nanostructured Fe³⁺-doped Bi₂O₃ films. *Catal. Commun.*, 2009, **10**(5): 600-604.
- [11] Xie J M, Lü X M, Chen M, et al. The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped Bi₂O₃. *Dye Pigments*, 2008, **77**(1): 43-47.
- [12] 董丽君, 邹丽霞, 白秀敏, 等. 微波法制备多孔 Bi₂O₃/WO₃ 及其光催化降解苯酚的研究. 中国钨业, 2007, **22**(3): 34-37.
- [13] Li L Z, Yan B. BiVO₄/Bi₂O₃ submicrometer sphere composite: microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation. *J. Alloys Compd.*, 2009, **476**(1/2): 624-628.
- [14] 杨 娟, 李建通, 缪 娟(YANG Juan, et al.). Bi₂O₃/TiO₂ 复合纳米颗粒的可见光光催化性能. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem.), 2011, **27**(3): 547-555.
- [15] 闫世成, 罗文俊, 李朝升, 等. 新型光催化材料探索和研究进展. 中国材料进展, 2010, **29**(1): 1-9.
- [16] Chen R, Shen Z R, Wang H, et al. Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(5): 2588-2596.
- [17] Yu S J, Zhang G K, Gao Y Y, et al. Single-crystalline Bi₅O₇NO₃ nanofibers: Hydrothermal synthesis, characterization, growth mechanism, and photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **354**(1): 322-330.
- [18] Gujar T P, Shinde V R, Lokhande C D, et al. Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition(CBD) method: annealing effect. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **250**(1-4): 161-167.
- [19] Pugazhenthiran N, Sathishkumar P, Murugesan S, et al. Effective

- degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**(3): 1227–1233.
- [20] LIU Guo-Cong, LI Hai-Bin, DONG Hui. Ultrasonic-hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of La-doped mesoporous TiO₂ microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 739–746.
- [21] 张晓茹, 林艳红, 张健夫, 等(ZHANG Xiao-Ru, *et al.*). N 掺杂 TiO₂ 纳米粒子表面光生电荷特性与光催化活性. 物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sinica), 2010, **26**(10): 2733–2738.
- [22] 陈艳敏, 钟 晶, 陈 锋, 等(CHEN Yan-Min, *et al.*). 氟掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的低温制备及其光催化性能. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2010, **31**(1): 120–125.
- [23] He W D, Qin W, Wu X H, *et al.* The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the Sol-Gel method. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(13): 5362–5365.
- [24] Wu X H, Qin W, He W D. Thin bismuth oxide films prepared through the Sol-Gel method as photocatalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **261**(2): 167–171.
- [25] 邹 文, 郝维昌, 信 心, 等(ZOU Wen, *et al.*). 不同晶型 Bi₂O₃ 可见光光催化降解罗丹明 B 的研究. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2009, **25**(11): 1971–1976.
- [26] Wang C H, Shao C L, Wang L J, *et al.* Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **333**(1): 242–248.
- [27] Huang Q Q, Zhang S N, Cai C X, *et al.* β- and α-Bi₂O₃ nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(6): 988–990.